Japanese Patent Laid-Open S62-207789

Laid-Open : September 12, 1987

Application No. : S61-51213

Filed : March 8, 1986

Title FACE STRUCTURE OF ALUMINUM NITRIDE SUBSTRATE

Inventor : Satoshi IIO, et al.

Applicant : NGK Spark Plug Co., Ltd.

A face structure of an aluminum nitride substrate comprising a metalized layer on the aluminum nitride substrate and a middle layer formed between the metalized layer and the aluminum nitride substrate, characterized in that the middle layer comprises at least aluminum, nitride and oxide.

⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62 - 207789

(i)Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和62年(1987)9月12日

C 04 B 41/90 // H 05 K 1/09 7412-4G 6679-5F

審査諳求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

の発明の名称

加代 理 人

窒化アルミニウム製基材の表面構造及びその製造法

頤 昭61-51213 の特

願 昭61(1986)3月8日 四出

砂発 明 老 飯 尾 魁

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

砂発 明 者 晃 康

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

日本特殊陶業株式会社 ①出 顋 弁理士 足 立

1 発明の名称

窒化アルミニヴム製造材の表面構造

及びその製造法

- 2 特許請求の範囲
 - 1 窒化アルミニウム製誌材上に メタライズ層と、

該メタライズ周と上記弦化アルミニウム製造材 との間に形成された中間間と

を有する質化アルミニウム製造材の表面構造で あって.

上記中間層が少なくともアルミニウム、窒素及 び酸素を含むことを特徴とする窒化アルミニウム 製基材の表面構造。

- 2 上記メタライズ層が、Mo-Mn合金、M o、Wのいずれかを主成分とする特許請求の範囲 第1項記載の強化アルミニウム製造材の表面構造。
- 3 上記中間層の厚さが1~20µmである特 許請求の範囲第1項又は第2項記載の還化アルミ ニウム製造材の表面構造。

4 塩化アルミニウム製造材表面にメタライズ 恩成分を塗布し、

該歯布された盤化アルミニウム製造材を酸化界 囲気中で200~500℃に加熱処理し、

次いで酸加熱処理された窒化アルミニウム製基 材を露点が-35~5℃の非酸化性雰囲気中で1 200~1400℃に加熱することを特徴とする **並化アルミニウム製基材の表面構造の製造法。**

- 5 上記メタライズ層成分がMo-Mn合金、 Mo、及びWのいずれかを主成分とする特許請求 の範囲第4項記載の夏化アルミニウム製造材の表 面構造の製造法。
- 6 上記メタライズ層成分が上記主成分の他に、 Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Ti, Zr, V, Cr. Nb. Mo. Mn. B. Al. Si. La. Hf Ta及びこれらの酸化物、鍵化物中から選 ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともその うちの1種が酸化物である特許請求の範囲第5項 記載の選化アルミニウム製造材の表面構造の製造 洼.

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、絶縁基板、ヒートシンク、レーザ用 チューブ等に高熱伝導性絶縁材料として使用され る窒化アルミニウム焼結体のメタライズに関する ものである。

[従来の技術]

近年、電子機器の小型化や機能向上に対する要求は極めて大きくなっており、それに伴って半導体は集積密度の向上、多機能化、高速化、高出力化、高信報化の方向に急速に進展している。これらに対応して半導体から発生する熱量はますす増加しており、従来のAlzOa括板にかわる放熱能力の大きい基板が要求されるようになっている。 又、その他の分野、例えば各種の熱機関や産業機器等においても高出力化が進んでおり、それに伴って、放熱能力の大きい村料がもとめられている。

この放熱能力の大きい材料、即ち熱伝導性の高い材料としては、ダイヤモンド、立方晶BN(登 化硼素)、SiC(炭化珪素)、BeO(ベリリ

を採用した。

即ち、第1の発明の要旨は、

登化アルミニウム製基材上に

メタライズ層と、

酸メタライズ層と上記弦化アルミニウム製基材 との間に形成された中間層と

を有する**翌化アルミニウム製基材の**表面構造で あって、

上記中間層が少なくともアルミニウム、登素及び酸素を含むことを特徴とする變化アルミニウム 製造材の表面構設にある。

又、第2の発明の要旨は、

2000 では、 2010 では、 2010

鉄塩布された短化アルミニウム製基材を酸化雰囲気中で200~500℃に加熱処理し、

次いで該加熱処理された塩化アルミニウム製基 材を露点が-35~5℃の卵酸化性雰囲気中で1 200~1400℃に加熱することを特徴とする 塩化アルミニウム製基材の表面構造の製造法にあ

ア)、AIN(盤化アルミニウム)、Si等をあ げることができる。しかし、ダイヤモンド、立方 晶BNは上紀のような用途に利用できる大きさを 製造することが困难であり、又、非常に高価であ る。SiCは半導体であるために電気絶縁性、誤 電平等の電気特性が駆く、絶縁材料として使用で きない。BeOは電気特性が非常に使れているが、 成形時、切削加工時等に発生する粉末が非性を持 つために国内で生産されず、海外から求める必要 があるために供給が不安定となるおそれがある。 Siは電気特性が悪く、また、機械的強度も小さ いので、基板材料としても使用が限られる。Al Nは高絶緑性、高絶緑耐圧、低誘電離率等の優れ た電気特性に加えて、常圧焼結が適用できると含 う利点があるが、企風との濁れ性が駆く使用面に 金属暦を形成したり、又金属との接合が十分出来 ないために、未だ高出力用の多層基板やレーザチ ューブ等は開発されていないのが実状である。

[同題点を解決するための手段及びその作用] 本発明は上記問題点を解決するために次の手段

5 .

ここで上記登化アルミニウム製造村は、登化アルミニウムのみでも、又焼詰性の向上等を目的として希土類酸化物(例えばイットリア)又はアルカリ土類酸化物(例えばカルシア)等の、通常、使用される焼結助剤を含んでも良い。

以下第1発明について説明する。

上記メタライズ層は、Mo-Mn合金、Mo、 Wのいずれかを主成分とすることが好ましい。

上記中間周は、アルミニウム、協業及び酸素を含むことが必要であるが、この中の一成分、例えば選素が含まれないとこの中間層と駆化アルミニウム製造材との接着が不十分となり、又酸素が含まれないとこの中間層とメタライズ層との温れ性が悪く接着が不十分となる。

又、この中間層の厚みは、1μm以上であると メタライズ層と登化アルミニウム製基材との気密 性や結合強度が高く好ましい。さらに、この中間 層の厚みが、20μm以下であると中間層と強化 アルミニウム製基材との熱伝導が高く好ましい。 特に中間層の厚みが、3~10μmであると接着 強度、熱伝導が共に高くより好ましい。尚、中間 層はアルミニウム、登素及び酸素以外に上配メタ ライズ層に含まれる成分、例えばMn、Si等を 含んでもよい。

以下第2発明について段明する.

上記メタライズ層成分は、Mo-Mn合金、Mo、Wのいずれかを主成分とすることが好ましく、 更に上記メタライズ層成分に加えて、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、V、Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、変化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物を活性成分として含むとより好ましい。

他化雰囲気中200~500℃の加熱処理は、 後述の非酸化性雰囲気での加熱の前処理であって、 非酸化性雰囲気での反応を促進する。この温度が 200℃より低いと反応の促進効果が不十分であ り非酸化性雰囲気下で十分な反応がおきず、50 0℃より高いと上記メタライズ層成分が酸化して

ルミニウム製基材の表面構造における窒化アルミニウム製基材とメタライズ層との接着が不十分であり、またメタライズ層成分が蒸発しはじめ良好なメタライズ層を形成できない。

又、遼化アルミニウム製 基材の表面 租 皮が 1・5 μm以下であるとより強固な結合が得られる。 [発明の効果]

第1発明の競化アルミニウム製基材の表面構造は、メタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間に、少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含む中間層を有することにより、メタライズ層と弦化アルミニウム製基材との強固な接合を可能とした。そのため、従来困難であった熱伝帯率、電気特性に優れた性質を持つ変化アルミニウム製基材を電子機器や各種の座線機器部品に使用することが可能となった。

第2 発明の塩化アルミニウム製基材の表面構造の製造法は、メタライズ層成分を塗布された塩化アルミニウム製基材を、酸化雰囲気中200~500℃と、露点-35~5℃の非酸化性雰囲気中

接着強度が不十分となる。

非酸化性雰囲気中1200~1400℃の加熱は、雰囲気の露点が-35℃より低いと雰囲気中に酸素の供給源としての水分が少なすぎて、反応によって生成する中間層に酸素がメタライズ圏成分だけからしか供給されず、その結果メタライズ圏成分中のMo、W等と上記活性成分との反応が起こり好ましくない化合物、例えばMoとSiO

一方、上記露点が5℃より高いと雰囲気中に酸素の供給源としての水分が多すぎて、窒化アルミニウム製基材が激しく酸化され酸化アルミニウム本来の性能が很なわれる。

又、上記温度が1200℃より低いと十分な反応が起きず、製造された選化アルミニウム製造材の表面構造における選化アルミニウム製造材とメタライズ圏との接着が不十分である。逆に、上記温度が1400℃より高いと、上記反応によって形成される中間圏の成分が酸化物のみとなり、即ち豊素が存在しなくなるので、製造された愛化ア

1200~1400℃との2段階の加熱によって 焼成することにより、上記の如く優れた性質を有 する第1発明の窒化アルミニウム製造材の表面構 途を製造することを可能とした。

[実施例]

本発明の実施例について説明する。

第1実施例

本実施例は、平均結晶粒径10μm、表面型度
0.7μmRaの板状盤化アルミニウム製基材に、
Mo:80重量%、Mn:10重量%、SiOz:
10重量%のペースト状メタライズ層成分を厚さ
約20μmで塗布し乾燥後、空気中において30
0℃で1時間加熱処理し、その後アンモニア分解
ガス中において1300℃、第1表に示す露点で
1時間焼成して試料とした。

上記試料は次ぎに述べる方法によって、メタライズ間の厚み(μm)、メタライズ間を形成する 成分、中間層の厚み(μm)、中間層を形成する 成分、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²) について測定した。測定結果は第1表に示す。 メタライズ暦の厚み:上記試料を破断し、その 破断面から走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社 製JSM840型)によって測定した。

メタライズ間を形成する成分:上記試料のメタ ライズ層のX線回折から求めた。

中 同層の厚み及び中間圏を形成する成分:上記試料を破断し、その破断面から走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社製JSM840型)およびX はマイクロプローブアナリシス(日本電子株式会 社製JXA733型)によって測定した。

耐熱テスト:上記試料のメタライズ層に電解NiメッキによりNi層を2~5μmの厚さに形成し850℃で10分間シンターした後、Auメッキを重ねて能す。ついで空気中450℃5分間の加熱後、鉄板上で冷却し、上記メッキ層の剝離を観察する。

ビール強度:上記試料のメタライズ圏に電解NiメッキによりNiNを2~5μmの厚さに形成 し850℃で10分間シンターした後、共品銀ローをもちいて1×1mmのコパール(コパルトと鉄

27. L #E

战利 No. 既点	メタライズ階			中国增		ピール 強度		
mo.	PEAR.	厚さ	成分	母さ	成分	テスト		
A- 1	-69	〈 5	Mo+ Mo:Si	2	Al. Si. O. Mn. N	×	0.4	
A- 2	-30	7	Mo	3		0	1.5	
₽ -3	-20	11		3 5		8	1.8	
A- 4	-10	13		6		0	2.3	
A- 5	0	1 16	'#	13	,	0	2.0	
4 - 6	10	18	"	16	Al.Si. O.Mn	×	0.9	
A- 7	20	18	,,,	21	,	×	0.5	

注)メタライズ限の原みの単位は(μm)、中間圏の原みの単位は(μm)、 ビール独皮の単位は($K g / m m^a$)である。 を含むニッケル合金)板を930℃、5分間でロー付けし、上記コパール板に接合されたリード段を接着面に対して垂直方向に向かって〇.5mm/secの速度で引っ張り、上記コパール板が登化アルミニウム製造材から剥離したときの強度をピール強度として測定した。

第1表から次の事がわかった。

① 試料No.A-1のように、露点が-35 でより低いとメタライズ層成分がMosSiの如く 好ましくない化合物が生成し、耐熱性、ピール強 度が悪化する。

② 試料No.A-6~7のように、露点が5 でより高いと中間層に登素が含まれなく、耐熱性、 ピール強度が悪化する。

尚、メタライズ層中のM n 、S 1 O e は X 線回折で検出されない事から非晶質となってい ると思われる。

第2 実施例

本実施例は、アンモニア分解ガス中において録 点-20℃、第2表に示す温度で1時間焼成した 以外は、第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、 メタライズ層の厚み(μm)、メタライズ圏を形成する成分、中間圏の厚み(μm)、中間圏を形成する成分、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定した。測定結果は第2表に示

352表

試料		メタライズ図			中鐵層		ピール 強度
No.	温度	NS	成分	BIS	成分	テスト	77.15.
B- 1	1150	19	Мо	(1		×	0.5
B- 2	1200	16	ø	3	Al, Si. O. Mn. N	0	1.5
B- 3	1250	13		5		0	1.7
B- 4		ii	,	5	at a	00	1.8
B- 5	1350	7	D	6		0	2.1
8-6		4	9	7		0	1.6
B- 7	1450	(3	B	9	Al, Si, O, Mn	×	0.3

往)メテライズ窓の母みの単値は(μm)、中間室の母みの単値は(μm)、 ビール発度の単位は(Kg/mm*)である。

第2表から次の事がわかった。

③ 試料No.B-1のように、非酸化性雰囲気下における加熱温度が1200℃より低いとメタライズ層と壁化アルミニウム製基材との間で十分な反応がおきない。そのため、中間層の厚さが1μmより稼くなり、耐熱性、ピール強度が悪化する。

② 試料No.B-7のように、非酸化性雰囲気下における加熱温度が1400でより高いとメタライズ圏と望化アルミニウム製基材との間で形成される中間層の成分が酸化物のみとなる。そのため、耐熱性、ビール強度が悪化する。又、メタライズ層成分が蒸発を始め十分なメタライズ層が形成出来ない。

第3 実施例

本実施例は、板状型化アルミニウム製器材に、 第3表に示す活性成分としてSIO *を含むペース ト状メタライズ層成分を厚さ約20μmで塗布し た以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。 尚、第3表のメタライズ層成分中のMo-Mnは、 Mo: Mnが8: 1 である。又、Mo-MnとS i O:との比は重量%である。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定し、下記の方法によって形成されたメタライズ層の面積抵抗を測定した。測定結果は第3表に示す。

面積抵抗: 幅1 mm、長さ30 mmに形成されたメタライズ圏パターンの電気抵抗を四端子法により測定し下式により算出した。

面積抵抗ρ'=R·W/L

ここで R:四端子法により測定された電気抵抗 (mΩ)

W:上記メグライズ層パターンの幅

(mm)

し:上記メタライズ層パターンの長さ (mm)

第3表から次の平がわかった。

⑤ 試料No.C-2~5のように、メタライズ層中の活性成分(SiO₂)が3~30重量%であるとピール強度、耐熱性に優れると共にメタライズ層の電気伝導性が優れた表面構造となる。

第4 実施例

本実施例は、板状窓化アルミニウム製店村に、 第4表に示すペースト状メタライズ圏成分を厚さ 約20μmで塗布した以外は第1実施例と同様に して試料を作成した。尚、第4表のメタライズ圏 成分中のMo-Mnは、Mo:Mnが8:1であ る。又、Mo-Mn、Mo、Wと活性成分との比 は重量%である。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定した。測定結果は第4表に示す。

83A

K#	×	タライズ間	(是)	中間理	融热	ピール 発度
No.	Mo-Mn	SiOz	低纹	厚さ	テスト	79181
C- 1	98	2	15	2	×	0.5
C- 2	97	3	27	4	1.0	1.3
C- 3	90	10	40	5	10	1.8
C- 4	80	20	43	7	10	2.3
C- 5	70	30	50	10	0	2.8
C- 6	ω	40	100	13	0	3.5

注) Mo-MnとSiO₂の単位は(重量%)、 メタライズ間の抵抗の単位は(mQ/□)、 中間間の死みの単位は(μm)。 ビール発成の単位は(Kg/mm²)である。

334表

BCR No.		メタライズ砲成分		中国是	耐热 テスト	ピール
RO.	Mo-Mn	括性成分	添加量	厚さ	7.	2000
D- 1	90	MgO	10	6	0	1.9
D- 2	90	A 1 2 O 2	10	4	000000	1.7
D- 3	90	S 1 Oz	.10	5	0	1.8
0-4	90	CaO	10	7	0	2.0
0-5	90 أ	TiO ₂	10	5	0	1.7
0-6	90	V ₂ O ₅	10	4	0	1.8
0-7	90	Cr ₂ O ₂	10	3	0	1.5
D- 8	90	MnO	10	6	0	2.1
0-9	90	SrO	10	4.	0	1.8
D-10	90	Y2O2	- 10	4 -	0	1.9
D-11	90	ZrOz	10	3	Ö	1.5
D-12	90	Nb ₂ Os	10	6	0	2.0
0-13	90	MoO ₂	10	5	10	1.8
D-14	90	BaO	10	4	0 -	1.9
D-15	90	H (Oz	10	3	0	1.5
D-16	90	TazOs	10	3 5	lò	1.9
0-17	90	B.O./AIN	5/5	-4	0	1.5
0-18	90	La201/A1201	5/5	5	0	1.6
0-19	90	S10./S1.N.	5/5	7	0	2.2
0-20	90	Y201/A1	5/5	6	000000000000000	1.9
0-21	90	AIN/SIO	5/5	4	lo	1.9
0-22	90 .	TIN/AliOs	5/5	5	0	2.0
0-23	Mo 90	S 1 Oa	10	4	0	1.7
0-24	W 90	SiOr	10	2	0	1.4

注)Mo-Mnと活性成分の添加量の単値は(重量%)、 中間隔の原みの単位は(μm)、 ヒール強度の単値は(Kg/mm²)である。 第4表から次ぎのことがわかった。

® 試料No.D-1~24のように、メタライズ層成分が、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、V、Ti、Zr、Cr、Nb、Mo、Mn、B、Ai、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、壁化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物であると、耐熱性、ピール強度に優れた表面構造となる。

第5実施例

本実施例は、平均結晶粒径10μm、第5表に示す表面租度の板状盤化アルミニウム製造材に、Mo:80重量%、Mn:10重量%、SiOε:10重量%のペースト状メタライズ層成分を厚さ約20μmで連布した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、 耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)につい て測定した。測定結果は第5表に示す。

第5表から次ぎのことがわかった。

の 試料No.E-1~4のように、登化アルミニウム製基材の表面租度が1.5μm以下であるとメタライズ圏と登化アルミニウム製基材との結合が、より強固であり、耐熱性、ピール強度に優れたものとなる。

第6 実施例

本実施例は、空気中において第6表に示す温度で1時間加熱処理し、その後露点-20℃のアンモニア分解ガス中において1300℃で1時間焼成した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1変施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、中間層を形成する成分、 耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)につい て測定した。測定結果は第6表に示す。

信ち森

ECRI No.	表面包皮	耐急 テスト	ピール・独皮
E- 1 E- 2 E- 3	0.1 0.4 0.7	000	2.3 2.1 1.8
E- 4 E- 5	1.5	Ŏ ×	1.5

注)表面配度の単位は(μmRa)、 中面理の厚みの単位は(μm)、 ピール強度の単位は(Kg/mm^a)である。

第6表

ECFE			中国器		ピール	
No.	温度	厚さ	成分	テスト	35.05	
P- 1	100	(1	Al. Si. O. Mn. N	- x	0.7	
P- 2	200	3		10	1.5	
P- 3	300	5		0	1.8	
P- 4	400	6	p	10	1.7	
P- 5	500	8	. #	Ō	1.5	
F- 6	600	9	Al, Si. O, Mn	. *	0.5	

注)温度の単位は(で)、中間層の原みの単位は(μm)、 ビール強度の単位は(Kg/mm²)である。 第6表から次の事がわかった。

- ® 試料No. P-1のように、酸化性雰囲気下における加熱温度が200℃より低いとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間で十分な反応がおきない。そのため、中間層の厚さが1μmより薄くなり、耐熱性、ピール強度が悪化する。
- ® 試料No.F-6のように、酸化性雰囲気下における加熱温度が500℃より高いとメタライズ層成分が酸化し、又メタライズ層と窒化アルミニウム製器材との間で形成される中間層の成分も酸化物のみとなる。そのため、耐熱性、ピール強度が悪化する。

即ち、上記①~®から分かるように登化アルミニウム製基材の表面構造が熱伝導率、電気特性に優れた性質を持つためには、中間圏が少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含むことが必要である。

又、そのような窒化アルミニウム製造材の表面 構造を製造するには、メタライズ層成分を弦布さ れた窒化アルミニウム製造材を、酸化雰囲気中2 00~500℃と、露点-35~5℃の非酸化性 雰囲気中1200~1400℃との2段階の加熱 によって焼成することが必要である。

代理人 弁理士 足立 勉

手 稅 袖 正 書 (自見)

昭和61年 4月15日

特許庁長官 字变 遊昂 股

1. 事件の表示

昭和61年特許額第51213号

区

2. 是明の名称

壁化アルミニウム製基材の表面構造及びその製造法

3. 袖正をする者

事件との関係 特許出職人

住 所 名古國市藩龍区高让町14番18号 氏 名(名称)(454)日本特殊陶潔徐式会社 代表者 弟 水 孝 一

4. 代理人

住 所 〒460 名古屋市中区第二丁目9番27号 名古屋籍籍ビル

氏 名 (8250)弁理士 足立 勉



5. 福格写由協無の日付 自発 6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

明報音会文 8. 補正の内容

(1)明細書企文を別紙の如く補正する。

方公 求

61. 4.17

4 望化アルミニウム製造材表面にメタライズ 層成分を塗布し、

鉄鉱布された窒化アルミニウム製基材を酸化雰 囲気中で200~500℃に加熱処理し、

次いで該加熱処理された壁化アルミニウム製基材を露点が-35~5℃の非酸化性雰囲気中で1200~1400℃に加熱することを特徴とする 窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造法。

- 5 上記メタライズ層成分がMo-Mn合金、 Mo、及びWのいずれかを主成分とする特許請求 の範囲第4項記載の窒化アルミニウム製品材の表 面構造の製造法。
- 6 上記メタライズ層成分が上記主成分の他に、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、V、Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、窒化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物である特許請求の範囲第5項記載の壁化アルミニウム製基材の表面構造の製造法。

全文訂正明組書

- 1 発明の名称 顰化アルミニウム製基材の表面構造 及びその製造法
- 2 特許請求の範囲
 - 1 望化アルミニウム製基材上に メタライズ層と、

数メタライズ層と上記憶化アルミニウム製基材 との間に形成された中間層と

を有する壁化アルミニウム製基材の表面構造で あって、

上記中間閣が少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含むことを特徴とする窒化アルミニウム 製基材の表面構造。

- 2 上記メタライズ層が、Mo-Mn合金、Mo、Wのいずれかを主成分とする特許請求の範囲 第1項記載の強化アルミニウム製基材の表面構造。
- 3 上配中間層の厚さが1~20μmである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の登化アルミニウム製造材の表面構造。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、絶縁基板、ヒートシンク、レーザ用 チューブ等に高熱伝導性絶縁材料として使用され る量化アルミニウム焼結体のメタライズに関する ものである。

[従来の技術]

近年、電子機器の小型化や機能向上に対する要求は極めて大きくなっており、それに伴って半導体は集積密度の向上、多機能化、高速化、高出力化、高信額化の方向に急速に進展している。これらに対応して半導体から発生する無量はますが加しており、従来のAlaOa基板にかわる放無能力の大きい基板が要求されるようになっている。 又、その他の分野、例えば各種の無機関や企業機器等においても高出力化が進んでおり、それに伴って、放無能力の大きい材料がもとめられている。

この放熱能力の大きい材料、即ち熱伝導性の高い材料としては、ダイヤモンド、立方晶BN(登化概素)、SiC(炭化珪素)、BeO(ベリリ

を採用した。

即ち、第1の発明の要旨は、 致化アルミニウム製基材上に

メタライズ層と、

該メタライズ層と上記憶化アルミニウム製基材 との間に形成された中間層と

を有する窒化アルミニウム製造材の表面構造で あって、

上記中間層が少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含むことを特徴とする強化アルミニウム 製薬材の表面構造にある。

又、第2の発明の要旨は、

・ 望化アルミニウム製基材表面にメタライズ層成分を放布し、

数値布された窒化アルミニウム製基材を酸化界 囲気中で200~500℃に加熱処理し、

次いで該加熱処理された窒化アルミニウム製造 材を露点が-35~5℃の非酸化性雰囲気中で1 200~1400℃に加熱することを特徴とする 窒化アルミニウム製造材の表面構造の製造法にあ

ア)、AIN(窒化アルミニウム)、Si等をあ げることができる。しかし、ダイヤモンド、立方 晶BNは上記のような用途に利用できる大きさを 製造することが困難であり、又、非常に高値であ る。SiCは半導体であるために電気絶縁性、誘 電車等の電気特性が悪く、絶縁材料として使用で きない。BeOは電気特性が非常に優れているが、 成形時、切削加工時等に発生する粉末が毒性を持 つために国内で生産されず、海外から求める必要 があるために供給が不安定となるおそれがある。 Siは電気特性が悪く、また、機械的強度も小さ いので、基板材料としても使用が限られる。Al Nは高絶経性、高絶経耐圧、低勝電離率等の優れ た電気特性に加えて、常圧焼結が適用できると含 う利点があるが、金属との温れ性が悪く使用面に 金属層を形成したり、又金属との接合が十分出来 ないために、未だ高出力用の多層基板やレーザチ ューブ等は開発されていないのが実状である。

[問題点を解決するための手段及びその作用] 本発明は上記問題点を解決するために次の手段

& .

ここで上記望化アルミニウム製基材は、望化アルミニウムのみでも、又焼結性の向上等を目的として希土類酸化物(例えばイットリア)又はアルカリ土類酸化物(例えばカルシア)等の、通常、使用される焼結助剤を含んでも良い。

以下第1発明について説明する。

上記メタライズ層は、Mo-Mn合金、Mo、 Wのいずれかを主成分とすることが好ましい。

上記中間層は、アルミニウム、窒素及び酸素を合むことが必要であるが、この中の一成分、例えば窒素が含まれないとこの中間層と窒化アルミニウム製基材との接着が不十分となり、又酸素が含まれないとこの中間層とメタライズ間との濡れ性が駆く接着が不十分となる。

又、この中間層の厚みは、1μm以上であると メタライズ階と望化アルミニウム製造材との気密 性や結合強度が高く好ましい。さらに、この中間 層の厚みが、20μm以下であると中間層と窒化 アルミニウム製造材との熱伝導が高く好ましい。 特に中間層の厚みが、3~10μmであると接着 強度、熱伝導が共に高くより好ましい。尚、中間 層はアルミニウム、窒素及び酸素以外に上配メタ ライズ層に含まれる成分、例えばMn、S1等を 含んでもよい。

以下第2発明について説明する.

上記メタライズ層成分は、Mo-Mn合金、Mo、Wのいずれかを主成分とすることが好ましく、更に上記メタライズ層成分に加えて、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、V、Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、镀化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物を活性成分として含むとより好ましい。

酸化雰囲気中200~500℃の加熱処理は、 後途の非酸化性雰囲気での加熱の前処理であって、 非酸化性雰囲気での反応を促進する。この温度が 200℃より低いと反応の促進効果が不十分であ り非酸化性雰囲気下で十分な反応がおきず、50 0℃より高いと上記メタライズ程成分が酸化して

ルミニウム製基材の表面構造における塩化アルミニウム製基材とメタライズ層との接着が不十分であり、またメタライズ層成分が蒸発しはじめ良好なメタライズ層を形成できない。

又、열化アルミニウム製基材の表面程度が1・ 5μm以下であるとより強固な結合が得られる。 [発明の効果]

第1発明の望化アルミニウム製薬材の表面構造は、メタライズ層と登化アルミニウム製薬材との間に、少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含む中間層を有することにより、メタライズ層と登化アルミニウム製薬材との強固な接合を可能とした。そのため、従来困難であった熱伝導率、電気特性に優れた性質を持つ窒化アルミニウム製薬材を電子機器や各種の食業機器部品に使用することが可能となった。

第2発明の塩化アルミニウム製薬材の表面精造の製造法は、メタライズ層成分を値布された塩化アルミニウム製薬材を、酸化雰囲気中200~500℃と、露点-35~5℃の非酸化性雰囲気中

接着強度が不十分となる。

非酸化性雰囲気中1200~1400での加熱は、雰囲気の露点が-35でより低いと雰囲気中に酸素の供給源としての水分が少なすぎて、反応によって生成する中間層に酸素がメタライズ層成分だけからしか供給されず、その結果メタライズ層成分中のMo、W等と上記活性成分との反応が起こり好ましくない化合物、例えばMoとSiOaとの反応によるMoaSiをつくってしまう。

一方、上記録点が5℃より高いと雰囲気中に酸素の供給減としての水分が多すぎて、窒化アルミニウム製造材が激しく酸化され氢化アルミニウム本来の性能が損なわれる。

又、上記温度が1200℃より低いと十分な反応が起きず、製造された選化アルミニウム製基材の表面構造における短化アルミニウム製基材とメタライズ層との接着が不十分である。逆に、上記温度が1400℃より高いと、上記反応によって形成される中間層の成分が酸化物のみとなり、即ち窒素が存在しなくなるので、製造された選化ア

1200~1400℃との2段階の加熱によって 焼成することにより、上記の如く優れた性質を有 する第1発明の窒化アルミニウム製基材の表面構 造を製造することを可能とした。

[実施例]

本発明の実施例について説明する。

第1実施例

本実施例は、平均結晶粒径10μm、表面租度
0.7μmRaの板状変化アルミニウム製造材に、
Mo:80重量%、Mn:10重量%、SiOz:
10重量%のペースト状メタライズ層成分を厚さ
約20μmで塗布し乾燥後、空気中において30
0で1時間加熱処理し、その後アンモニア分解
ガス中において1300で、第1表に示す露点で
1時間焼成して試料とした。

上記試料は次ぎに述べる方法によって、メタライズ層の厚み (μm)、メタライズ層を形成する成分、中間層の厚み (μm)、中間層を形成する成分、耐熱テスト及びピール強度 (Kg/mm²)について測定した。測定結果は第1表に示す。

メタライズ層の厚み:上記試料を破断し、その 破断面から走変型電子顕微鏡(日本電子株式会社 製JSM840型)によって測定した。

メタライズ層を形成する成分:上記試料のメタ ライズ層のX線回折から求めた。

中間層の厚み及び中間層を形成する成分:上記 試料を破断し、その破断面から走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製JSM840型)およびX 様マイクロプローブアナリシス(日本電子株式会 社製JXA733型)によって測定した。

耐熱テスト:上記試料のメタライズ層に電解NiメッキによりNi層を2~5μmの厚さに形成し850℃で10分間シンターした後、Auメッキを重ねて施す。ついで空気中450℃5分間の加熱後、鉄板上で冷却し、上記メッキ層の剥離を観察する。観察結果は表中に、剥離しなかった試料を○、剥離した試料を×として記した。

ビール強度:上記試料のメタライズ層に電解N iメッキによりNi層を2~5μmの厚さに形成 し850℃で10分間シンターした後、共晶銀口

第1表

PCE:			メタライズ程		中国建		ピール 強度
No.	武点	厚さ	成分	厚さ	成分	テスト	79402
A- 1	-40	(5	Mo+	2	Ai, Si,	×	0.4
			MosSi	1.	O, Mn. N	0	1.5
1 − 2	-30	7	Мo	3			l .
A- 3	-20	11	<i>#</i>	5	# .	0	1.8
A- 4	-10	13	B	6		0	2.3
4 - 5	0	16	, p	13	<i>B</i> .	0	2.0
A- 6	10	18	, ,	16	AI, SI,	×	0.9
			<u> </u>		O, Mn		l
A- 7	20	18	ا م	21	l - ,	l x	0.5

注) メタライズ階の頃みの単位は(μm)、中間層のβみの単位は(μm)、 ビール強度の単位は(Kg/mm²)である。 ーをもちいて 1 × 1 mのコバール(コバルトと鉄を含むニッケル合金)板を 9 3 0 ℃、5 分間でロー付けし、上記コバール板に接合されたリード線を接着面に対して垂直方向に向かって 0・5 m m / secの速度で引っ張り、上記コバール板が登化アルミニウム製造材から剥離したときの強度をピール強度として測定した。

第1表から次の事がわかった。

① 試料No.A-1のように、露点が-35 でより低いとメタライズ層成分がMosSiの如く 好ましくない化合物が生成し、耐熱性、ピール強 度が悪化する。

② 試料No.A-6~7のように、露点が5 でより高いと中間層に窒素が含まれなく、耐熱性、 ビール強度が悪化する。

尚、メタライズ層中のMr、SiOzは X線回折で枚出されない事から非晶質となってい ると思われる。

第2実施例

本実施例は、アンモニア分解ガス中において露 点-20℃、第2表に示す温度で1時間焼成した 以外は、第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、 メタライズ層の厚み(μm)、メタライズ層を形 成する成分、中間層の厚み(μm)、中間層を形 成する成分、耐熱テスト及びピール強度(Kg/ mm²)について測定した。測定結果は第2表に示

第2套

BON I	i.	メタライズ層 中間層		中間層	耐熱	ヒール	
No.	温度	母さ	成分	厚さ	成分	テスト	独皮
B- 1	1150	19	Мо	(1		×	0.5
B- 2	1200	16	D	3	Al, Si, O, Mn, N	0	1.5
B- 3	1250	13	<i>tt</i>	5	D	0	1.7
B- 4	1300	111	,	5		0	1.8
B- 5	1350	7	ø	6	D .	O	2.1
B- 6	1400	4 1	n	7	D .	0	1.6
B- 7	1450	(3	.	9	Al, Si, O, Mn	×	0.3

注) メタライズ間の原みの単位は(μm)、中間間の原みの単位は(μm)、 ビール独皮の単位は(Kg/mm*)である。

第2表から次の事がわかった。

② 試料No.B-1のように、非酸化性雰囲気下における加熱温度が1200℃より低いとメタライズ層と量化アルミニウム製基材との同で十分な反応がおきない。そのため、中間層の厚さが1μmより薄くなり、耐熱性、ピール強度が悪化する。

④ 試料No.B-7のように、非酸化性雰囲気下における加熱温度が1400でより高いとメタライズ層と強化アルミニウム製器材との間で形成される中間層の成分が酸化物のみとなる。そのため、耐熱性、ビール強度が悪化する。又、メタライズ層成分が蒸発を始め十分なメタライズ層が形成出来ない。

第3実施例。

本実施例は、板状壁化アルミニウム製造材に、 第3表に示す活性成分としてSiOaを含むペース ト状メタライズ層成分を厚さ約20μmで塗布し た以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。 尚、第3表のメタライズ層成分中のMo-Mnは、 Mo: Mnが8: 1 である。又、Mo-MnとS i O a との比は重量%である。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定し、下記の方法によって形成されたメタライズ層の面積抵抗を測定した。測定結果は第3表に示す。

面積抵抗:幅1mm、長さ30mmに形成されたメタライズ層パターンの電気抵抗を四端子法により測定し下式により算出した。

固積抵抗ρ'=R·W/L

ここで R:四端子法により測定された電気抵抗

 $(m\Omega)$

W:上記メタライズ層パターンの綴

(mm)

し:上記メタライズ層パターンの長さ

(mm)

第3表から次の事がわかった。

⑤ 試料No.C-2~5のように、メタライ ズ暦中の活性成分 (SiO₂)が3~30重量% であるとピール強度、耐熱性に優れると共にメタ ライズ暦の電気伝導性が優れた表面構造となる。

第4 実施例:

本実施例は、板状窒化アルミニウム製蓄材に、 第4表に示すペースト状メタライズ層成分を厚さ 約20μmで塗布した以外は第1実施例と同様に して試料を作成した。尚、第4表のメタライズ層 成分中のMo-Mnは、Mo:Mnが8:1であ る。又、Mo-Mn、Mo、Wと活性成分との比 は重量%である。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定した。測定結果は第4表に示す。

第3表

知	×	タライズ階	成分	中国權	耐熱・テスト	ピール
No.	Mo-Mn	SiOz	抵抗	はな	1/^!	
C- 1 C- 2 C- 3 C- 4 C- 5 C- 6		2 3 10 20 30 40	15 27 40 43 50 100	2 4 5 7 10 13	×00000	0.5 1.3 1.8 2.3 2.8 3.5

注) Mo-MnとSiOεの単値は(重量%)、 メタライズ層の抵抗の単位は(mΩ/□)、 中間層の厚みの単位は(μm)、 ビール発度の単位は(Kg/mm²)である。

第4表

BCF1		メタライズ階成分		中國權	耐熱テスト	ピール
No.	Mo-Mn	活性成分	络加量	度さ	/	
D- 1 D- 2 D- 3 D- 4 D- 5 D- 6 D- 7 D- 8 D- 9 D-10 D-11 D-12 D-13 D-14 D-15 D-16 D-17 D-18 D-19 D-20 D-21	90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90	MgO AliO3 SiO2 CaO TiO2 V2O3 Cr2O3 MnO SrO Y2O3 ZrO2 Nb2O3 MoO3 BaO HfO2 Ta2O3 BaO2AlN La2O3/AlN La2O3/AlsO3 SiO2/Si3N4 Y2O3/Al AlN/SiO2 TiN/AliO3	10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 5/5 5/5 5/5 5/5	4	000000000000000000000000000000000000000	1.9 1.7 1.8 2.0 1.7 1.8 1.5 2.1 1.8 1.9 1.5 2.0 1.8 1.9 1.5 1.9 1.5 1.9 1.5 1.9

注)Mo-Mnと活性成分の添加量の単位は(重量%)、 中部層の厚みの単位は(μm)、 ビール強度の単位は(Kg/mm²)である。 第4表から次ぎのことがわかった。

® 試料No.D-1~24のように、メタライズ履成分が、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、V、Ti、Zr、Cr、Nb、Mo、Mn、B、AI、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、壁化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物であると、耐熱性、ピール強度に優れた表面構造となる。

第5 実施例

本実施例は、平均結晶粒径10μm、第5表に示す表面租度の板状壁化アルミニウム製造材に、Mo:80重量%、Mn:10重量%、SiOz:10重量%のペースト状メタライズ関成分を厚さ約20μmで重布した以外は第1実施例と開機にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、 耐熱テスト及びピール強度 (Kg/mm²) につい て測定した。測定結果は第5表に示す。 第5表

· SE	表面租度	耐熱 テスト	ピール 強度
E- 1	0.1	0	2.3
E- 2	0.4	0	2.1
E- 3	0.7	0	1.8
e- 4	1.5	0	1.5
면- 5	2.0	×	0.3

注)表面程度の単位は (μmRa)、 ビール強度の単位は (Kg/mm²) である。

第6表

Mo.	200 040		中間層		ヒール	
MO.	温度	厚さ	成分	テスト	強度	
P- 1	100	(1	A1, S1, O, Mn, N	×	0.7	
F- 2	200	3	D)	0	1.5	
F- 3	300	5	n	00	i.8	
F- 4	400	6	D	0	. 1.7	
F- 5	500	8	p	0	1.5	
F- 6	600	9	Al.Si. O, Mn	×	0.5	

注) 温度の単位は(で)、中間層の厚みの単位は(μm)、 ビール強度の単位は(Kg/mm²)である。 第5表から次ぎのことがわかった。

の 試料No.E-1~4のように、窒化アルミニウム製基材の表面租度が1.5μm以下であるとメタライズ層と窒化アルミニウム製造材との結合が、より強固であり、耐熱性、ピール強度に優れたものとなる。

第6实施例

本実施例は、空気中において第6表に示す温度で1時間加熱処理し、その後露点-20℃のアンモニア分解ガス中において1300℃で1時間焼成した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と関様の方法によって、中間層の厚み(μm)、中間層を形成する成分、耐無テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定した。測定結果は第6表に示す。

第6表から次の事がわかった。

® 試料No.F-1のように、酸化性雰囲気下における加熱温度が200℃より低いとメタライズ層と登化アルミニウム製基材との間で十分な反応がおきない。そのため、中間層の厚さが1μmより薄くなり、耐熱性、ピール強度が悪化する。

® 試料No.F-6のように、酸化性雰囲気下における加熱温度が500℃より高いとメタライズ層成分が酸化し、又メタライズ層と変化アルミニウム製蓄材との間で形成される中間層の成分も酸化物のみとなる。そのため、耐熱性、ピール強度が悪化する。

即ち、上記の〜®から分かるように強化アルミニウム製器材の表面構造が熱伝導率、電気特性に優れた性質を持つためには、中間層が少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含むことが必要である。

又、そのような窒化アルミニウム製基材の表面 構造を製造するには、メタライズ層成分を塗布さ れた窒化アルミニウム製造材を、酸化雰囲気中2

特開昭 62-207789 (15)

00~500℃と、露点-35~5℃の非酸化性 雰囲気中1200~1400℃との2及階の加熱 によって焼成することが必要である。

代理人 弁理士 足立 勉